

硫黄で架橋されたジアズレニルメチルカチオンの合成と物性

(¹名大院理・²名大 ITbM) ○高橋 聡史¹・阿部 幹弥¹・村井 征史¹・山口 茂弘^{1,2}

Synthesis and properties of sulfur-bridged di(1-azulenyl)methyl cations

(¹Graduate School of Science and ²Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University) ○Satoshi Takahashi,¹ Mikiya Abe,¹ Masahito Murai,¹ Shigehiro Yamaguchi^{1,2}

Ionic π -conjugated compounds are expected to show various attractive functions by proper design of cation and anion species. We have recently reported a new cationic π -conjugated compound in which the incorporation of non-benzenoid aromatic azulene skeletons and planarization with a silicone bridge effectively delocalize a positive charge, giving rise to high chemical stability. We conceived that replacement of the silicon atom with a sulfur atom render the cationic π -skeleton isoelectronic with pentacene. Herein we report the synthesis of sulfur-bridged di(1-azulenyl)cation. This compound indeed showed high chemical stability even under basic conditions, despite the secondary carbocation without steric protection by bulky substituents. This compound also exhibited a reversible redox wave for one-electron reduction process in the cyclic voltammogram as well as a weak fluorescence in the deep-red to near-infrared region. The ACID calculation suggested that the compound showed global aromaticity with diatropic ring currents, which may contribute to the stabilization of the cationic species.

Keywords: Azulene; Sulfur; Cation; Delocalization; Pentacene

電荷をもった π 共役化合物は、カチオン種とアニオン種の各々を精密に設計することで、多彩な機能の発現を期待できる。我々は非ベンゼン系芳香族であるアズレンの骨格への組み込みと、ケイ素架橋による平面固定化をもとに安定化したカチオン性 π 電子系 **1** を最近報告した。¹⁾ この骨格に、ケイ素の代わりに硫黄を導入することにより、ペンタセンと等電子構造をもつカチオン性 π 電子系ができる。この考えをもとに、今回、硫黄架橋ジアズレニルメチルカチオン **2** を合成し、その物性を評価した。得られた化合物は、かさ高い置換基による立体保護がない第二級カルボカチオン種でありながら、塩基性条件下でも高い安定性を示した。CV 測定を行ったところ、一電子還元に対して高い還元電位を有し、可逆な酸化還元波を示した。さらに、近赤外領域に弱い蛍光が観測された。また、ACID 計算により、骨格全体で反磁性環電流の発生に基づくグローバル芳香族性が発現することが示唆された。

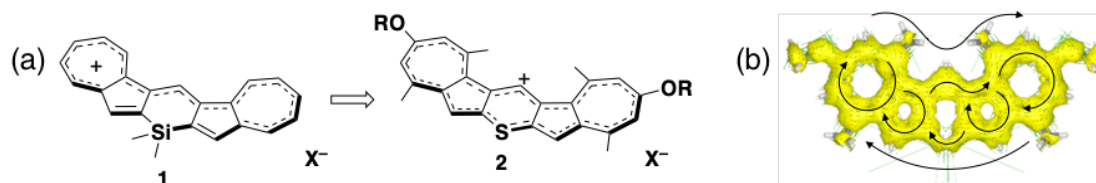


Figure 1. (a) Chemical structures of silicon- and sulfur-bridged di(1-azulenyl)methyl cations and (b) anisotropy of the induced current density of a model compound of **2** (R = Me).

1) 阿部幹弥, 村井征史, 山口茂弘, 日本化学会第 100 春季年会, 2C3-43.